

0- 782973

На правах рукописи

БУРИЛОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ И РЕДОКС-
ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
СУЛЬФОНАТНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

КАЗАНЬ – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Мустафина Асия Рафаэлевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Федин Владимир Петрович

доктор химических наук
Капцова Сергей Александрович

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмелова РАН

Защита диссертации состоится «9» июня 2010г. в 10 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 022. 005. 01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000609042

Автореферат разослан «5» мая 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Муратова

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гетерометаллические комплексы привлекают повышенное внимание исследователей в качестве основы для создания молекулярных переключателей, в которых внешнее воздействие приводит к активному отклику системы. Наиболее востребованными с практической точки зрения являются люминесцирующие системы, реагирующие на внешнее воздействие переключением люминесцентных свойств по типу "on-off-on" или "off-on-off". Для осуществления внешнего воздействия наиболее перспективными с точки зрения практического использования являются облучение и изменение электрохимического потенциала. Поэтому разработка новых гетерометаллических систем, способных изменять люминесцентные свойства при изменении приложенного потенциала, является актуальной задачей.

Уникальные комплексообразующие свойства каликсаренов делают их перспективными лигандами для создания на их основе гетерометаллических комплексов, однако закономерности образования подобных комплексов практически не изучены. Дополнительный интерес представляет использование инклюзивной способности каликсаренов для связывания металлоцентров в виде металлокомплексов с определенным лигандным окружением, а значит определенными функциональными свойствами.

Цель работы. Установление закономерностей образования и получение гетерометаллических супрамолекулярных систем на основе 25,26,27,28-тетраксис[(карбокси)метокси]-*n*-сульфонато-каликс[4]арена (CCAS) и *n*-сульфонато-тиакаликс[4]арена (TCAS), содержащих люминесцентный и редокс-активный металлоцентры. Установление условий обратимого переключения люминесценции в разработанных системах за счет электрохимического воздействия.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлена структура и стехиометрия внешнесферных ассоциатов заряженных металлокомплексов с CCAS в твердом виде и растворе в широкой области pH.
2. Впервые выявлены факторы (структура заместителей нижнего обода каликсаренов, pH, природа металлоцентров), определяющие стехиометрию, устойчивость и строение гетерометаллических комплексов на платформе сульфонатных производных каликс[4]аренов.

3. Впервые получены гетерометаллические комплексы на основе TCAS, содержащие фотохромный $[(Ru(NO)(NH_3)_4(OH)]^{2+}$ и парамагнитные (Dy^{3+}, Gd^{3+}) металлоцентры, а также люминесцентные $[(Ru(bipy)_3]^{2+}$, Tb^{3+} и редокс активные $(Fe^{3+}, [Co(ser)]^{3+})$ металлоцентры.
4. Впервые проведена количественная оценка аллостерического эффекта при образовании гетерометаллического комплекса $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS- Mn^{2+} .
5. Оптимизированы условия электрохимического переключения люминесценции в гетерометаллических системах $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} и $[Co(bipy)_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} .

Практическая значимость. Полученные в рамках данной работы гетерометаллические комплексы, обладающие редокс-переключаемой люминесценцией, могут стать основой для создания новых функциональных материалов. Кроме того, установленные закономерности являются основой для получения новых гомо- и гетеро-биметаллических комплексов на платформе водорастворимых каликсаренов.

На защиту выносятся следующие положения.

Константы устойчивости, стехиометрия и структура внешнесферных комплексов $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ и $[Co(ser)]^{3+}$ с CCAS и TCAS.

Сравнительный анализ комплексообразующей способности CCAS и TCAS по отношению к ионам $Tb(III)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$.

Факторы (рН, структура заместителей нижнего обода каликсаренов, природа металлоцентров), определяющие устойчивость и строение гетерометаллических комплексов на платформах CCAS и TCAS.

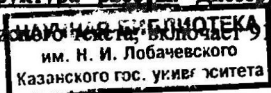
Синтез и структура гетерометаллических комплексов на основе TCAS, содержащих фотохромный $[(Ru(NO)(NH_3)_4(OH)]^{2+}$ и парамагнитный (Dy^{3+}, Gd^{3+}) металлоцентры.

Синтез гетерометаллических комплексов на основе TCAS, содержащих люминесцентный $[(Ru(bipy)_3]^{2+}$, $Tb^{3+})$ и редокс активный $(Fe^{3+}, [Co(ser)]^{3+})$ металлоцентры.

Количественная оценка аллостерического эффекта при образовании гетерометаллического комплекса $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS- Mn^{2+} .

Условия электрохимического переключения люминесценции в гетерометаллических системах $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} и $[Co(bipy)_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} .

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 123 страницах машинописного текста, включает 9 рисунков, 5 схем, 4 таблицы, а также



библиографию, включающую 132 наименования. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. В первой главе обобщен и систематизирован материал по гетерометаллическим молекулярным устройствам, а также освещена комплексообразующая способность сульфонатных каликс[4]аренов с позиций использования их в качестве платформы для получения гетерометаллических комплексов. Вторая глава представляет собой экспериментальную часть работы и включает в себя описание основных методов исследований, использованных в работе, условия экспериментов и обработку полученных данных. Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов. Далее описаны основные результаты и выводы по проделанной работе и список литературы.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследований; выборе объектов, методов исследования; экспериментальном исследовании изучаемых систем методами pH-потенциометрии, электронной и эмиссионной спектроскопии, ^1H ЯМР спектроскопии, ЯМ-релаксации; проведении электролиза образцов; получении кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа; анализе и описании экспериментальных данных; обработке и обобщении результатов и формулировке выводов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: «III, IV International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Achitectures» Kazan, Russia, 2004, 2006; «XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» Йошкар-Ола, Россия, 2004; «XXX International symposium on macrocyclic chemistry», Dresden, Germany, 2005; «Xth International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-10)» Kazan, Russia, 2005; «Physical-chemical foundations of new technologies of XXI century. International conference dedicated to 60-th anniversary of the Institute of Physical chemistry Russian Academy of Sciences» Moscow, Russia, 2005; «V и VI Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ», Казань, 2005, 2006; «III, IV International summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology», Tuapse, Russia, 2006, 2008; «XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» Москва, Россия, 2007; «XXIII и XXIV Международных Чугаевских конференциях по координационной химии», Одесса, Украина, 2007 и Санкт-Петербург, Россия, 2009; «38th International conference on coordination chemistry ICCS38» Jerusalem, Israel, 2008; Итоговых научных конференциях ИОФХ им. А.Е. Арбузова, 2009, 2010.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в отечественных и международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 16 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций и симпозиумов.

Работа выполнена в лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН и является частью исследований в соответствии с научным направлением Института по государственным бюджетным темам «Молекулярный дизайн селективных циклофановых рецепторов и конструирование супрамолекулярных систем, обладающих ионофорными, каталитическими и сенсорными свойствами на основе амфифильных каликсаренов, дендримеров, полимеров, ионов металлов и ПАВ» (№ госрегистрации 0120.0503493), «Закономерности процессов самоорганизации и распознавания с участием макроциклических соединений циклофановой природы и создание наноразмерных систем и устройств с различными функциональными свойствами» (№ госрегистрации 0120.803973).

Работа поддержана грантом президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-3769.2008.3), Российским фондом фундаментальных исследований (04-03-32909-а «Управляемая самоорганизация амфифильных металлокомплексов каликсаренов в водных растворах», 07-03-00282-а «Гетероядерные комплексы каликсаренов как основа для молекулярных и наноразмерных логических устройств и сенсоров», 07-03-91560-ННИО_а «Гетеробиядерные металлокомплексы на основе каликсаренов как основа для фото- и электрохромных молекулярных устройств»), программами ОХНМ РАН №7 и №6 «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», Программой фундаментальных исследований Президиума РАН №27: «Новый тип био-маркеров и наносенсоров на основе лантанидных комплексов каликсаренов в составе силикатных наночастиц»; ФЦНП РФ г/к № 02.513.12.0013; молодежными грантами Научно-образовательного центра КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина «Материалы и технологии XXI века» 2004, 2005 гг.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Подбор комплексов и ионов металлов

Поскольку цель работы - получение гетероядерных комплексов с редокс-переключаемой люминесценцией, первостепенной задачей являлся выбор люминесцирующего и редокс-переключаемого металлоцентров. Нами были выбраны

две стратегии построения гетероядерных комплексов на каликсареновой платформе: с внешнесферной и с внутрисферной координацией люминесцирующего металлоцентра. Выбор металлоцентров происходил с учетом их редокс потенциалов для возможности селективно воздействовать на один металлоцентр, не затрагивая при этом другие компоненты. Так, в первой системе в качестве люминесцирующего металлоцентра

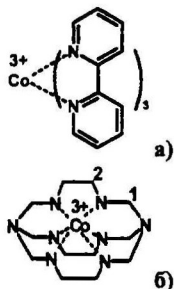


Рис. 2. Структура $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (а) и $[\text{Co}(\text{sep})_3]^{3+}$ (б).

был выбран $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (рис. 1), хорошо известный благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам и способный образовывать внешнесферные комплексы с сульфонатными каликсаренами, а в качестве редокс-переключаемых тушителей люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ были подобраны ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Во второй паре в качестве люминесцирующего центра был выбран Tb^{3+} , образующий внутрисферные комплексы с сульфонатными каликсаренами, обладающие высокоинтенсивной люминесценцией. В качестве редокс-переключаемых тушителей были подобраны $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$, обладающие необходимыми хромоформными и редокс-свойствами (рис. 2). В экспериментах ядерной магнитной релаксации в качестве иона, моделирующего Tb^{3+} , использовался Gd^{3+} .

был выбран $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (рис. 1), хорошо известный благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам и способный образовывать внешнесферные комплексы

с сульфонатными каликсаренами, а в качестве редокс-переключаемых тушителей люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ были подобраны ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Во второй паре в качестве люминесцирующего центра был выбран Tb^{3+} , образующий внутрисферные комплексы с сульфонатными каликсаренами, обладающие высокоинтенсивной люминесценцией. В качестве редокс-переключаемых тушителей были подобраны

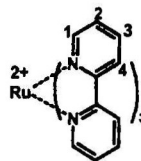


Рис.1. Структура $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

2. Выбор каликсареновой платформы

Следующим этапом работы являлся выбор оптимальной платформы для получения гетероядерных комплексов. Для этого было проведено сравнительное изучение комплексообразования каликсаренов TCAS и CCAS (рис. 3) с указанными выше комплексами и ионами металлов.

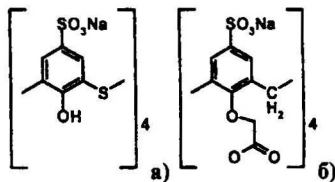


Рис. 3. Структуры *n*-сульфонато-тиакаликс[4]арена (TCAS) (а) и 25,26,27,28-тетракис[(карбоксии)метокси]-*n*-сульфонато-каликс[4]арена (CCAS) (б).

Внешнесферное комплексообразование TCAS с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$

Из водного раствора, содержащего эквимольные количества компонентов ($C = 2 \times 10^{-3}$ М) при $\text{pH} \approx 5$ были выращены кристаллы комплекса $\text{TCAS}^{5-} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+} \cdot 2\text{Na}^+$. Рентгеноструктурный анализ данных кристаллов выявил погружение $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в полость TCAS с сохранением конформации конус аниона-“хозяина”. Ионы натрия, выступая в роли мостика, связываются с двумя фенольными группами одного каликсарена и сульфонатной группой другого (рис. 4).

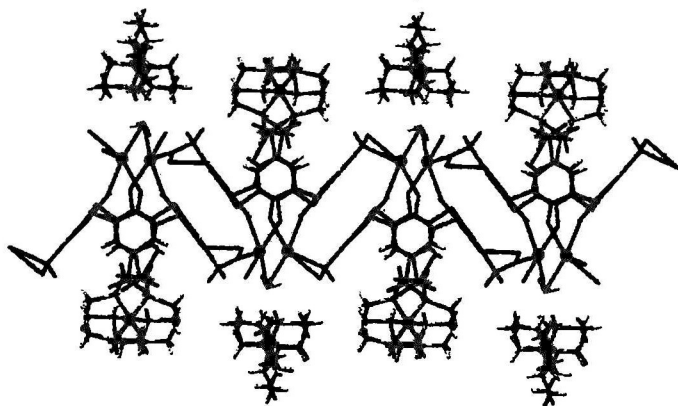


Рис. 4. Супрамолекулярная упаковка в кристалле комплекса $\text{TCAS} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ по данным РСА.

Комплексообразование TCAS с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в растворе было изучено методом ^1H ЯМР титрования $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ переменными количествами TCAS. ^1H ЯМР титрование, проведенное при $\text{pH} = 3$ и при $\text{pH} = 10$ в водных растворах, не выявило pH -зависимости комплексообразования между $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ и TCAS. Исходя из полученных данных, были рассчитаны константы устойчивости комплекса $\text{TCAS} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в D_2O - DMSO-d_6 ($\lg \beta = 3.6 \pm 0.2$) и в D_2O ($\lg \beta = 4.5 \pm 0.1$). Важно отметить, что в ^1H ЯМР спектре системы $\text{TCAS} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ароматические протоны TCAS проявляют себя в виде синглета, что свидетельствует о сохранении конформации конус TCAS. По данным 2D ЯМР ROESY наблюдаются интенсивные положительные кросс-пики между ароматическими протонами TCAS и метиленовыми протонами $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, что свидетельствует о включении $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в полость TCAS.

Таким образом, как в кристалле, так и в растворе TCAS с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ образует комплекс включения, причем комплексообразование является pH независимым.

Внешнесферное комплексообразование CCAS с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$

Из водных растворов CCAS и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, смешанных в эквимольных количествах ($C = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) при $\text{pH} \approx 4$, были выращены кристаллы комплекса $\text{CCAS}^{6-} \cdot 2[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$. Одна из молекул $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ погружена в полость CCAS, в то время как другая молекула $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ внешнесферно связана N-H...O-C водородными связями с депротонированными карбокси-группами (рис. 5). Важно отметить, что две карбокси-группы CCAS депротонированы. Однако не ясно, способен ли образовываться комплекс состава 1:2 в растворе, или подобная стехиометрия лишь результат кристаллической упаковки.

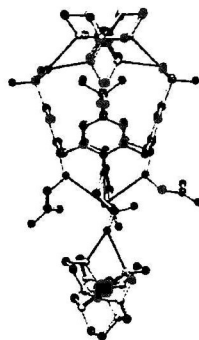


Рис. 5. Структура комплекса $\text{CCAS}^{6-} \cdot 2[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ по данным РСА.

Изучение структуры комплекса в растворе было проведено методом ^1H ЯМР титрования $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ переменными количествами CCAS. Для выявления участия карбоксилатных групп в связывании $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ^1H ЯМР титрование проводилось при $\text{pH} = 10$ (когда все карбокси-группы депротонированы) и $\text{pH} = 3$ (частично депротонирована одна карбокси-группа). Как видно из кривых титрования, при $\text{pH} = 10$ (рис. 6, а) наблюдаются две ступени связывания, в то время как при $\text{pH} = 3$ (рис. 6, б) первая ступень связывания слабо выражена. По данным ^1H ЯМР титрования при $\text{pH} = 3$ была рассчитана константа устойчивости комплекса $\text{CCAS}-[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, равная $\lg \beta = 3.9 \pm 0.1$.

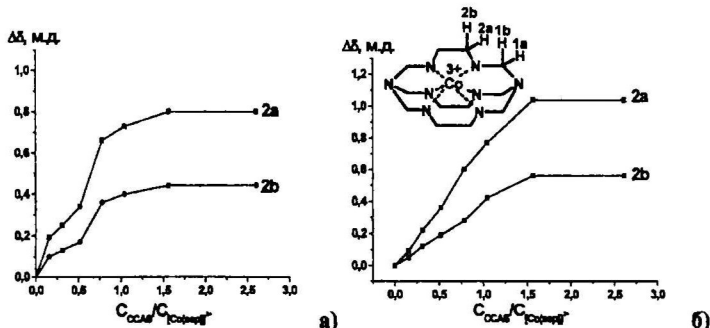


Рис. 6. Зависимость $\Delta\delta$ протонов $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 2a и 2b от соотношения $C(\text{CCAS})/C([\text{Co}(\text{sep})]^{3+})$ в $\text{D}_2\text{O}-\text{DMSO}-d_6$ при $\text{pH} = 10$ (а) и при $\text{pH} = 3$ (б).

Принимая во внимание структуру комплекса $\text{CCAS} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в кристалле, вероятно, что первая ступень комплексообразования соответствует связыванию двух молекул $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$: одной по сульфонатным, а другой – по карбоксилатным группам CCAS. Данные DPGSE-NOE ЯМР-эксперимента в системе $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -CCAS (3:1) при $\text{pH} = 10$ свидетельствуют о наличии ядерного эффекта Оверхаузера между метоксильными протонами CCAS и метиленовыми протонами $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (схема 1), что подтверждает связывание $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ карбоксилатными группами CCAS в растворе.

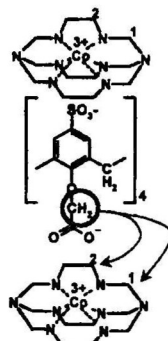


Схема 1. Структура системы $\text{CCAS} \cdot [\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ при $\text{pH} = 10$ согласно данным DPGSE-NOE ЯМР эксперимента.

Кроме данных рентгено-структурного анализа и ^1H ЯМР спектроскопии, связывание $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ карбоксилатными группами CCAS можно подтвердить и методом pH-метрического титрования. Кривая титрования для самого CCAS соответствует ступенчатому депротонированию с $\text{pK}_{1,2}=5.86$, $\text{pK}_3=4.67$, $\text{pK}_4=10.20$ (рис. 7), добавление $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ существенно изменяет вид кривой титрования и благоприятствует депротонированию карбокси-групп CCAS по первым двум ступеням.

Важно отметить, что значения CIS (величина химического сдвига протонов гостя при 100% накоплении комплекса “гость-хозяин”) в системе $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -CCAS при $\text{pH} = 10$ меньше,

нежели при $\text{pH} = 3$ (табл. 1) вследствие распределения $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ между двумя связывающими центрами. Другими словами, часть $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ экранируется ароматической полостью CCAS, а часть, координированная по карбокси-группам, не

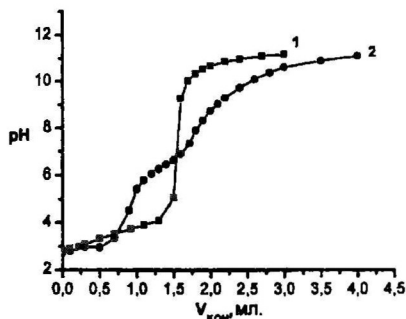


Рис. 7. Кривые pH-метрического титрования CCAS (1) и смеси CCAS с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (2) в водном растворе, $C(\text{CCAS}) = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C([\text{Co}(\text{sep})]^{3+}) = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$.

экранирована. Кроме того, в отличие от комплекса $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -TCAS, в комплексе $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -CCAS наблюдается существенная разница между величинами CIS протонов 1(a, b) и 2(a, b). Это может быть объяснено затрудненным вращением $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, и, как следствие, меньшим усреднением сигналов, поскольку размер полости CCAS на 15 % меньше TCAS.

Таблица 1.
Значения CIS для протонов $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в системах $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -TCAS и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -CCAS.

Номер протона $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$	CIS			
	TCAS		CCAS	
	D_2O	$\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6$	$\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6$ pH=3	$\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6$ pH=10
1a	-0.65	-0.40	-0.24	-0.14
1b	-0.72	-0.53	-0.27	-0.16
2a	-0.69	-0.54	-1.04	-0.80
2b	-0.63	-0.40	-0.56	-0.44

Таким образом, основное отличие в связывающей способности CCAS и TCAS, выявленное на примере комплексообразования с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, заключается в способности CCAS в щелочной области pH, помимо комплексообразования по сульфонатным группам, связывать $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ по карбоксилатным группам.

Внешнесферное комплексообразование TCAS с $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$

Из водного раствора, содержащего TCAS (1.0×10^{-3} М) и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (1.5×10^{-3} М) при pH ≈ 4.5 были получены кристаллы комплекса $\text{TCAS}^{4-} \cdot 2[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Рентгеноструктурный анализ кристаллов свидетельствует о включении катиона $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в полость TCAS, в результате чего TCAS принимает конформацию *искаженный конус*. В независимой части элементарной ячейки также присутствует второй катион $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, а TCAS находится в виде тетра-аниона. (рис. 8).

В растворе комплексообразование TCAS с $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ было изучено методом ^1H ЯМР титрования $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ переменными количествами TCAS. pH-зависимости комплексообразования не

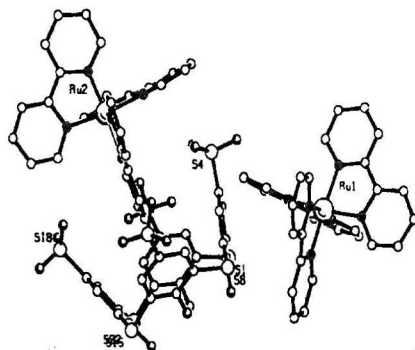


Рис. 8. Структура комплекса $\text{TCAS}^{4-} \cdot 2[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ по данным РСА.

выявлено. Константа устойчивости образующегося комплекса $\text{TCAS}-[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $\lg \beta = 4.0 \pm 0.1$ (D_2O , $\text{pH} = 7$). Полученная константа меньше, чем для комплекса $\text{TCAS}-[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ($\lg \beta = 4.5 \pm 0.1$), что согласуется с более эффективным электростатическим взаимодействием в случае комплекса Co(III) .

Внешнесферное комплексообразование CCAS с $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$

CCAS, так же как и TCAS, образует внешнесферный ассоциат с $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Из водных растворов, полученных смешением эквимольных количеств CCAS и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (2×10^{-3} М) при $\text{pH} \approx 3$ были выделены кристаллы комплекса $\text{CCAS}^{4-} \cdot 2[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (рис. 9). По данным рентгеноструктурного анализа состав комплекса 1:2 ($\text{CCAS}-[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$). Все карбоксильные группы CCAS протонированы, что объясняет отсутствие взаимодействий между ними и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в кристалле.

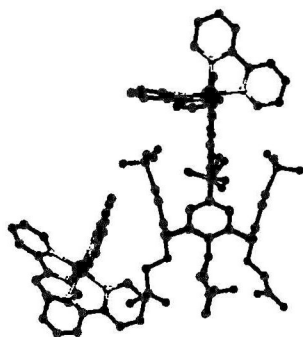


Рис. 9. Структура комплекса $\text{CCAS}^{4-} \cdot 2[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ по данным PCA.

Структура комплекса в растворе была изучена методом ^1H ЯМР титрования $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ переменными количествами CCAS. Учитывая pH-зависимое связывание карбоксильных групп CCAS, титрование проводилось при $\text{pH} = 10$ (рис. 10, а) и $\text{pH} = 3$ (рис. 10, б). Как и в случае с $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, комплексообразование $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ с CCAS при $\text{pH} = 10$ реализуется в две ступени. При $\text{pH} = 3$ для комплекса $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -CCAS $\lg \beta = 3.3 \pm 0.1$.

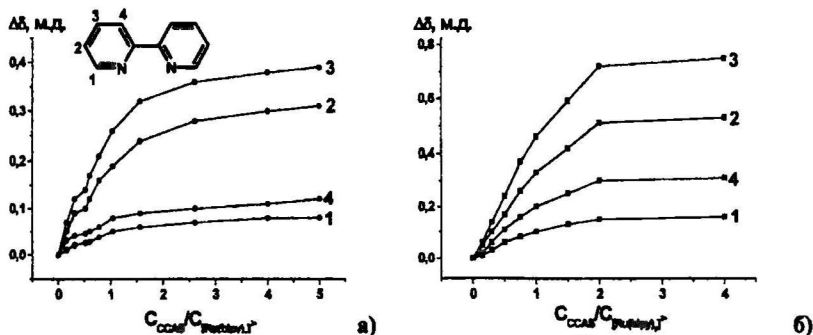


Рис. 10. Зависимость $\Delta\delta$ протонов $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ от соотношения $\text{C}(\text{CCAS})/\text{C}([\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+})$ в $\text{D}_2\text{O}-\text{DMSO}-d_6$ при $\text{pH} = 10$ (а) и при $\text{pH} = 3$ (б).

Примечательно, что, как и в случае системы $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -CCAS, значения CIS в системе при $\text{pH} = 10$ меньше, нежели при $\text{pH} = 3$ (табл. 2), что связано с распределением гостя между двумя связывающими центрами. Кроме того, в комплексе $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -CCAS по сравнению с $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS наблюдается существенная разница между величинами CIS протонов 2, 3 и 1, 4, что объясняется затрудненным вращением $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в меньшей по сравнению с TCAS полости CCAS.

Таблица 2.
Значения CIS для протонов $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в системах $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -CCAS при $\text{pH} = 3$ и 10 и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS при $\text{pH} = 8$.

Номер протона $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$	CIS		
	TCAS	CCAS	
	D_2O $\text{pH}=8$	$\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6$ $\text{pH}=3$	$\text{D}_2\text{O-DMSO-d}_6$ $\text{pH}=10$
1	-0,23	-0,16	-0,08
2	-0,42	-0,53	-0,31
3	-0,42	-0,75	-0,39
4	-0,30	-0,31	-0,12

Подводя итог исследованию комплексообразования TCAS и CCAS с комплексами $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, следует отметить, что в щелочном растворе CCAS, в отличие от TCAS, способен образовывать ассоциаты с комплексами переходных металлов состава 1:2. Это представляет интерес при создании биядерных комплексов, однако при создании гетероядерной системы подобное связывание нежелательно, поскольку может препятствовать координации второго иона металла.

Комплексообразование CCAS с d- и f-ионами

Исследование комплексообразования CCAS с ионом Fe^{3+} методом ядерной магнитной релаксации показало, что связывание неэффективно, в частности при $\text{pH} > 3$ наблюдается образование гидроксокомплексов Fe^{3+} . Комплексообразование CCAS с ионом Tb^{3+} менее эффективно, чем с TCAS. Так, по данным pH -метрического титрования константа устойчивости комплекса $\text{CCAS}^{7-} \cdot \text{Tb}^{3+}$ составляет $\lg \beta = 3.0 \pm 0.1$, что значительно ниже константы устойчивости комплекса $\text{TCAS}^{7-} \cdot \text{Tb}^{3+}$ $\lg \beta = 11.0 \pm 0.1$. Принимая во внимание достаточно низкое значение константы устойчивости $\text{CCAS}^{7-} \cdot \text{Tb}^{3+}$, сопоставимое с константами устойчивости внешнесферных комплексов CCAS ($\lg \beta \approx 3.0-4.0$), в тройной системе $\text{CCAS-Tb}^{3+}-[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ следует ожидать конкурентного связывания ионов лантанида и d-комплекса с карбоксилатными группами. В самом деле, исследование двойной CCAS-Gd^{3+} и тройной CCAS-Gd^{3+} -

$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ систем методом ядерной магнитной релаксации показало, что значения R_2 (спин-спиновая релаксационная эффективность - параметр, чувствительный к изменению лигандного окружения парамагнитного иона) в двойной системе отличаются от тройной (рис. 11). Полученные данные свидетельствуют о вытеснении иона Gd^{3+} из координационного узла CCAS-Gd^{3+} при добавлении комплекса $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, что говорит о конкуренции между d-комплексом и f-ионом за карбоксилатный связывающий центр CCAS.

Таким образом, получение гетероядерных комплексов определенного состава на платформе CCAS невозможно из-за конкурентных взаимодействий между d-комплексом и f-ионом за карбоксилатные группы CCAS.

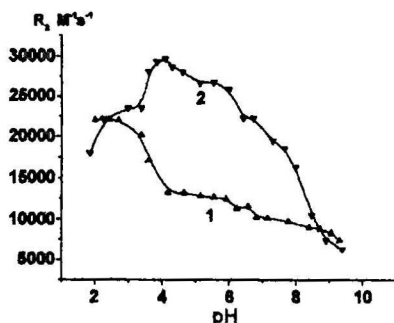


Рис. 11. Зависимость R_2 от pH в системах CCAS-Gd^{3+} (1:1) (1) и $\text{CCAS-Gd}^{3+}-[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (1:1:1) (2), $C = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Комплексообразование TCAS с f-ионами и образование гетероядерных комплексов TCAS-f-ион-d-комплекс

Ранее в нашей исследовательской группе было показано, что строение комплекса TCAS-Gd^{3+} зависит от pH: при $\text{pH} > 5$ координация лантанида происходит за счет внутрисферной координации по фенолятным, а при $\text{pH} < 5$ - за счет внешнесферной координации по сульфонатным группам TCAS. Для формирования гетерометаллических систем было бы естественно зафиксировать d-комплекс на верхнем, а ион лантанида - на нижнем ободе, однако при малых размерах d-комплекса можно ожидать одновременного связывания d- и f-блоков на верхнем ободе. Примером такого небольшого комплексного катиона является $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ (максимальный диаметр 5,39 Å), соизмеримый по размеру с аква-ионами лантанидов и уступающий по размеру комплексу $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (максимальный диаметр 11,46 Å). Дополнительным поводом получения гетерометаллических комплексов на основе $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ является возможность модификации его фотохромных свойств в присутствии парамагнитных ионов лантанидов. Из слабокислых растворов ($\text{pH} = 2.5 - 3.0$), содержащих

эквивалентные количества $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+}$, TCAS и Gd^{3+} (Dy^{3+}), нам удалось выделить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (рис. 12 а, б).

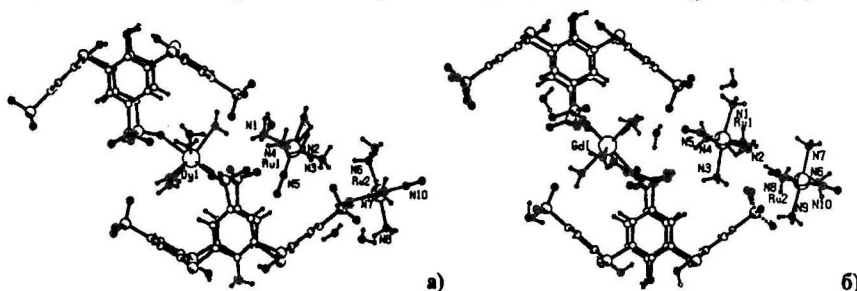


Рис. 12. Структура гетерометаллических комплексов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+} \cdot [\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{3+} \cdot \text{Dy}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2[\text{TCAS}]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{2+} \cdot [\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{3+} \cdot \text{Gd}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2[\text{TCAS}]^{4-} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б) по данным РСА.

В полученных кристаллах оба металлоцентра связываются верхним ободом макроцикла. Бидентатная координация иона Gd^{3+} двумя сульфонатными группами соседних молекул TCAS практически не влияет на конформацию TCAS (рис. 13, а), в то время как тридентатная координация иона Dy^{3+} приводит к существенному уплощению (вплоть до отрицательных диэдральных углов между противоположными фенольными фрагментами) конформации конус TCAS (рис. 13, б). В свою очередь комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+}$ включается в полость $2\text{TCAS}^{4-} \cdot \text{Gd}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_6$ молекулой аммиака, а в уплощенную полость комплекса $2\text{TCAS}^{4-} \cdot \text{Dy}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_6$ включается более компактный нитрозильный лиганд.

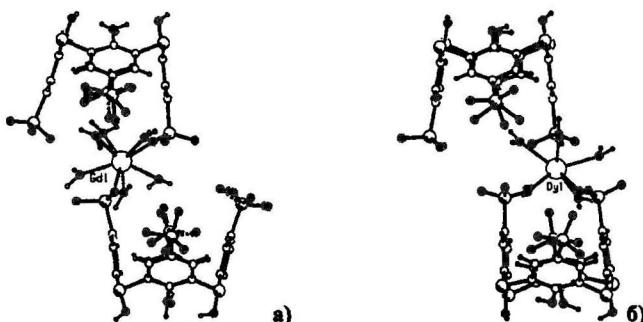


Рис. 13. Связывание Dy^{3+} и Gd^{3+} с TCAS в системах $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Dy}^{3+}$ (а) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+} \cdot \text{TCAS} \cdot \text{Gd}^{3+}$ (б) по данным РСА.

Методом ядерной магнитной релаксации показано, что ион Gd^{3+} координируется по фенольным группам TCAS в области $\text{pH} \approx 6-8$ с образованием комплекса $\text{TCAS}^{7-} \cdot \text{Gd}^{3+}$. Включение $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (или $[\text{Co}(\text{sep})_3]^{3+}$) в полость TCAS^{7-}

Gd^{3+} приводит к расширению области существования координационного узла $\text{TCAS}^{7-} \cdot \text{Gd}^{3+}$ до $\text{pH} = 10$ (рис. 14). Повышение устойчивости $\text{TCAS}^{7-} \cdot \text{Gd}^{3+}$ в гетероядерном комплексе может быть объяснено аллостерическим эффектом: фиксация полости каликсарена благодаря включению в нее гостя приводит к определенной предорганизации фенольных групп.

Следовало бы ожидать образования подобных гетерометаллических комплексов и в ранее рассмотренной системе $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ -TCAS-f-ион,

однако в выделенном кристалле, полученном путем смешивания эквивалентных количеств компонентов при $\text{pH} > 8$, TCAS находится в

конформации *1,2-альтернат* (рис. 15). При этом на одну молекулу TCAS приходится две молекулы $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ и два иона Na^+ .

Переход TCAS в *1,2-альтернат* обусловлен депротонированием двух фенольных групп TCAS и как следствие, ослаблением внутримолекулярной водородной связи между ними. Для объяснения полученных данных следует напомнить, что $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ уступает по размеру ранее рассмотренным комплексам $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, что

препятствует реализации электростатического полицентрового взаимодействия со всеми четырьмя сульфонатными группами TCAS. Следовательно, включение $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ в полость TCAS не столь эффективно вследствие несоответствия его размеров полости макроцикла. Это в свою очередь не

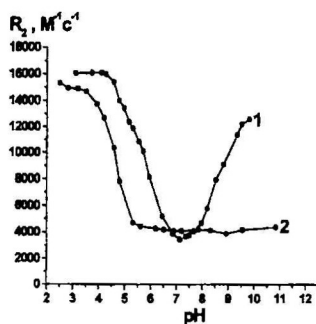


Рис. 14. Зависимость R_2 от pH в системах TCAS-Gd^{3+} (1) и $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}\text{-TCAS-Gd}^{3+}$ (2), $C(\text{Gd}^{3+}) = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C(\text{TCAS}) = C([\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}) = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$.

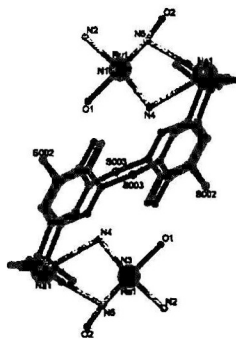


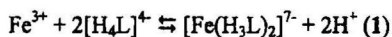
Рис. 15. Структура комплекса $\text{TCAS}^{6-} \cdot 2[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{OH}]^{2+} \cdot 2\text{Na}^+$ по данным PCA.

обеспечивает дополнительную стабилизацию конформации конус и не препятствует конформационному переходу конус \rightarrow 1,2-альтернат в слабощелочных средах.

Комплексообразование TCAS с $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Mn^{2+}$ и условия образования гетероядерных комплексов $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS- $Fe^{3+}/Fe^{2+}/Mn^{2+}$

Комплексообразование TCAS с ионами d-металлов Fe^{3+} и Fe^{2+} было исследовано методом спектрофотометрии. Кривая зависимости оптической плотности электронного поглощения при 480 нм от pH в системе TCAS- Fe^{3+} свидетельствует о связывании ионов Fe^{3+} по фенолятным группам TCAS. Связывание происходит по двум ступеням: в области pH = 1-2 и 2.5-4.5 (рис. 16).

Анализ данных спектрофотометрии показывает, что на первой ступени происходит отрыв двух протонов, а на второй ступени — одного. Спектрофотометрическое исследование системы при разных соотношениях Fe^{3+} :TCAS при pH = 2 показало, что стехиометрия комплекса Fe^{3+} -TCAS 1:2. Принимая во внимание, что при pH > 1 сульфонатные группы TCAS депротонированы и TCAS находится в форме $[H_4L]^{4-}$, первую ступень связывания Fe^{3+} с TCAS можно представить в виде равновесия (1):



При комплексообразовании с TCAS интенсивность люминесценции $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ падает незначительно (рис. 17). В тройной системе TCAS- $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ - Fe^{3+} при pH > 1 интенсивность люминесценции

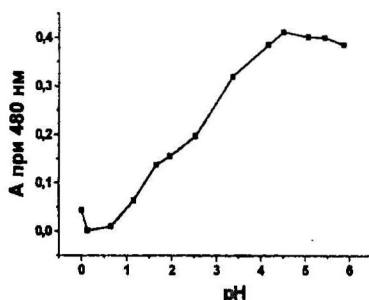


Рис. 16. Зависимость интенсивности поглощения при 480 нм от pH в системе Fe^{3+} -TCAS, $C(TCAS) = C(Fe^{3+}) = 1.5 \times 10^{-4}$ М.

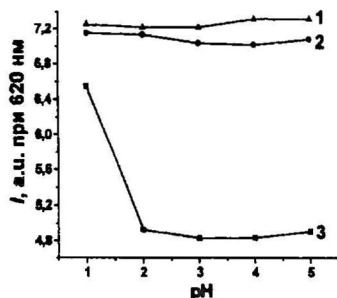


Рис. 17. Зависимость интенсивности люминесценции (при 620 нм.) от pH в системах $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ (1), $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -TCAS (1:1) (2) и $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ - Fe^{3+} -TCAS (1:1:1) (3), $C = 5 \times 10^{-3}$ М.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ падает с выходом на предел при $\text{pH} = 2$, что согласуется с данными спектрофотометрии в бинарной системе Fe^{3+} -TCAS. Важно отметить, что в отсутствие TCAS в аналогичных условиях тушения не наблюдается. Таким образом, при $\text{pH} > 2$ в тройной системе $\text{TCAS}-[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ образуется гетероядерный комплекс.

Комплексообразование TCAS с Fe^{2+} также было изучено методом спектрофотометрии. Изменения в спектре поглощения наблюдаются лишь при $\text{pH} > 5$ (рис. 18). Количественный анализ полученных данных показывает, что комплексообразование Fe^{2+} с TCAS в диапазоне $\text{pH} = 5.5-7$ сопровождается отрывом двух протонов. При этом стехиометрия образующегося комплекса $\text{TCAS}-\text{Fe}^{2+}$ 1:1. Учитывая, что при $\text{pH} > 5$ TCAS находится в форме $[\text{H}_3\text{L}]^{5-}$, связывание Fe^{2+} с TCAS можно представить в виде равновесия (2):



Из данных спектрофотометрии была вычислена константа устойчивости $\lg \beta = 6.6 \pm 0.2$ комплекса $\text{TCAS}-\text{Fe}^{2+}$. Флуориметрическое исследование тройной системы $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{2+} показывает, что связывание Fe^{2+} и тушение люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ происходит при $\text{pH} > 5$ (рис. 19). Полученные данные полностью согласуются с данными спектрофотометрии в бинарной системе $\text{TCAS}-\text{Fe}^{2+}$.

Система $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Mn^{2+} интересна возможностью тушения люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ионом Mn^{2+} . Комплексообразование Mn^{2+} с TCAS было изучено методом ядерной магнитной релаксации (рис. 20 а). Количественный анализ

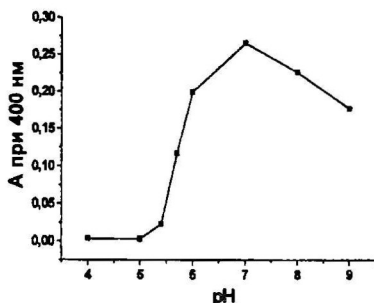


Рис. 18. Зависимость интенсивности поглощения при 480 нм от pH в системе Fe^{2+} -TCAS, $C(\text{TCAS}) = C(\text{Fe}^{2+}) = 1.5 \times 10^{-4}$ М.

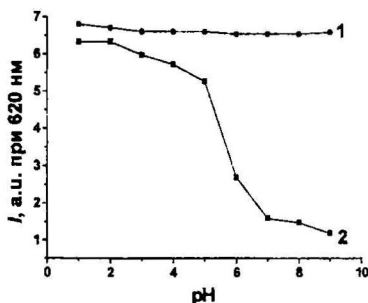
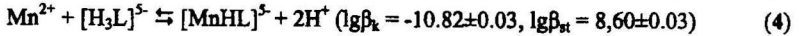
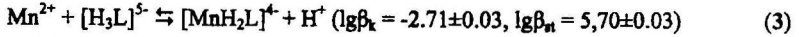


Рис. 19. Зависимость интенсивности люминесценции (при 620 нм.) от pH в системах $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS (1:1) (1) и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ - Fe^{2+} -TCAS (1:1:1) (2), $C = 5 \times 10^{-5}$ М.

полученных данных показывает, что комплексообразование TCAS-Mn²⁺ идет по двум ступеням (равновесия 3 и 4), lgβ_k—кажущаяся константа устойчивости, lgβ_н—истинная константа устойчивости.



При добавлении [Ru(bipy)₃]²⁺ кривая зависимости R₂ от pH сдвигается в сторону кислой области pH. Ход кривой зависимости люминесценции в системе [Ru(bipy)₃]²⁺-Mn²⁺-TCAS от pH полностью согласуется с данными ядерной магнитной релаксации, в частности, Mn²⁺ координируется по фенолятным группам TCAS при pH > 7 и тушит люминесценцию [Ru(bipy)₃]²⁺ (рис. 20, б).

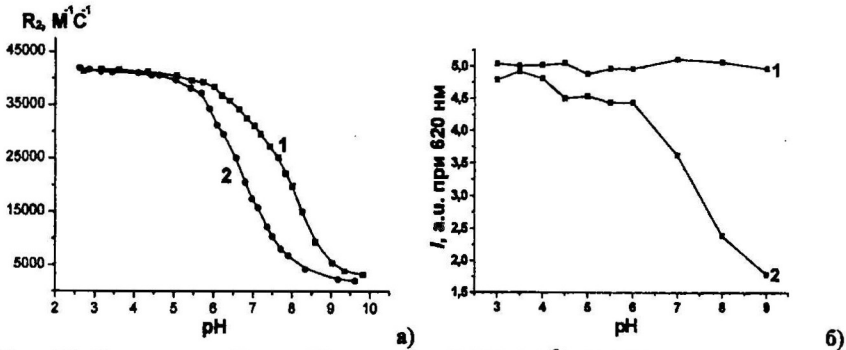
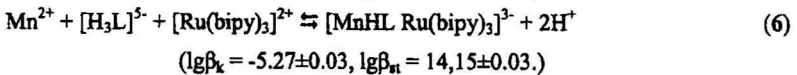
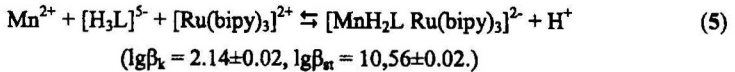
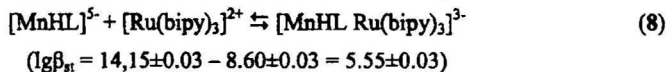
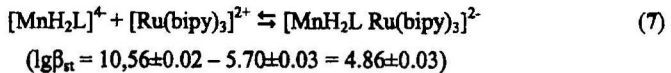


Рис. 20. Зависимость R₂ от pH в системе TCAS-Mn²⁺ (1:1,25) (1) и [Ru(bipy)₃]²⁺-TCAS-Mn²⁺ (1:1,25:1,25) (2), C_{Mn} = 2.0×10⁻⁴ М (а), зависимость интенсивности люминесценции при 620 нм от pH в системах [Ru(bipy)₃]²⁺-TCAS (1:1) (1) и [Ru(bipy)₃]²⁺-Mn²⁺-TCAS (1:1:1) (2), C = 5×10⁻⁵ М (б).

Образование гетероядерного комплекса описывается уравнениями 5 и 6.



Из полученных констант равновесий 5 и 6 можно оценить константы включения [Ru(bipy)₃]²⁺ в комплексы [MnH₂L]⁴⁻ и [MnHL]⁵⁻ (константы равновесий 7 и 8).



Полученные константы связывания $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ с $[\text{MnH}_2\text{L}]^{4+}$ ($\lg\beta_{\text{ст}} = 4.86 \pm 0.03$) и с $[\text{MnHL}]^{5-}$ ($\lg\beta_{\text{ст}} = 5.55 \pm 0.03$) выше, чем константа связывания $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ со «свободным» TCAS ($\lg\beta = 4.0 \pm 0.1$), полученная ранее по данным ^1H ЯМР титрования.

Таким образом, включение $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в полость $[\text{MnH}_2\text{L}]^{4+}$ и $[\text{MnHL}]^{5-}$ является более эффективным, чем в полость $[\text{H}_4\text{L}]^{4+}$, что обусловлено предорганизацией ароматической полости в результате координации Mn^{2+} фенолятными группами TCAS.

3. Изучение фотофизических свойств и редокс-переключение люминесценции полученных гетероядерных комплексов.

Система $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Как было показано выше (раздел 2, стр. 16-18), связывание Fe^{3+} внешнесферным ассоциатом $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS происходит при $\text{pH} = 2$, а иона Fe^{2+} - при $\text{pH} = 5$. При образовании гетероядерного комплекса оба иона (Fe^{3+} и Fe^{2+}) тушат люминесценцию $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. В то же время существует возможность селективного электрохимического восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в составе гетероядерного комплекса. Нами было произведено редокс-переключение люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ путем электрохимического восстановления/окисления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. По полученным данным (рис. 21) электрохимическое восстановление раствора $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} с контролем потенциала восстановления Fe^{3+} ($E_{\text{р,ред}} = +0.24$ В) приводит к увеличению интенсивности люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, дальнейшее окисление восстановленного раствора $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{2+} с контролем потенциала окисления Fe^{2+} ($E_{\text{р,окс}} = +0.27$ В) приводит к тушению люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Различие в кривых 1-3 и 4-2 является следствием неполного электролиза. Таким образом, можно электрохимически управлять интенсивностью люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ благодаря разной комплексообразующей способности TCAS по отношению к ионам Fe^{3+} и Fe^{2+} .

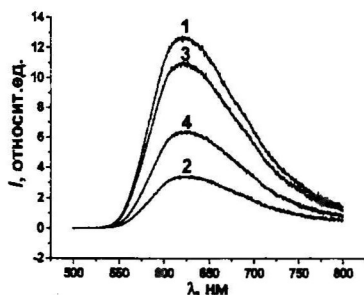


Рис. 21. Спектры люминесценции систем $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS (1:1) (1), $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} (исходн. раствор) (2), $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{2+} (восст. раствор) (3) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} (реокисл. раствор) (4), $C = 5 \times 10^{-5}$, $\text{pH} = 2.5$.

Структурные особенности TCAS в качестве спейсера между металлоцентрами в комплексе $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- $\text{Fe}^{3+/2+}$ исключают возможность протекания переноса энергии по механизму Декстера. Механизм Декстера предполагает перекрытие орбиталей донора и акцептора и наблюдается для гетерометаллических комплексов, в которых металлоцентры связаны сопряженной системой связей. Перенос энергии по механизму Фёрстера также под вопросом, поскольку эффективность переноса энергии по данному механизму во многом определяется степенью перекрытия спектров поглощения одного металлоцентра и эмиссии другого, однако в случае Fe(III) максимум поглощения приходится на 480 нм, а максимум эмиссии $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ наблюдается при 620 нм. Следовательно, одним из вероятных механизмов переноса энергии является фото-индуцированный перенос электрона.

Системы $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -TCAS - Tb^{3+} и $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+}

По литературным данным, координация Tb^{3+} по фенолятным группам TCAS в слабо-щелочной области сопровождается появлением высокоинтенсивной люминесценции. Добавление комплексов $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в бинарную систему TCAS- Tb^{3+} приводит к тушению Tb^{3+} -люминесценции. Как видно из представленной энергетической диаграммы (рис. 22), триплетный уровень комплекса $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ $^3\text{T}_1$ располагается ниже

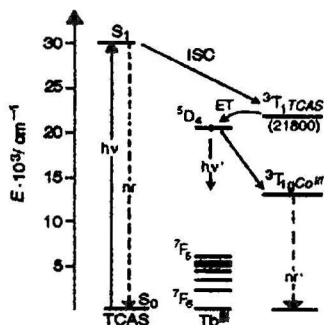


Рис. 22. Энергетическая диаграмма для системы $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} .

излучательного уровня Tb^{3+} , вследствие чего возможен перенос энергии, приводящий к тушению люминесценции иона Tb^{3+} . Изменение энергии и степени заполнения d-подуровней при переходе к $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ является предпосылкой менее эффективного тушения люминесценции комплекса Tb^{3+} -TCAS. В самом деле, электрохимическое восстановление $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ($E_{\text{p,red}} = +0.02$ В) в составе гетероядерной системы $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} приводит к восстановлению люминесценции комплекса Tb^{3+} -TCAS (рис. 23). Дальнейшее реокисление с контролем потенциала окисления $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($E_{\text{p,ox}} = +0.08$ В) приводит к тушению люминесценции TCAS- Tb^{3+} . Аналогичный эксперимент был проведен и в системе $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} , однако

$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ в восстановленном виде легко окисляется кислородом, растворенным в воде, что делает его менее интересным редокс-переключателем с практической точки зрения. В соответствии с величиной катодного сдвига потенциала восстановления $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ при его ассоциации с TCAS константа связывания TCAS с $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\lg\beta = 3.3 \pm 0.1$) в ~ 16 раз ниже аналогичной константы для $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ($\lg\beta = 4.5 \pm 0.1$), полученной по данным ^1H ЯМР титрования.

Таким образом, отсутствие тушения люминесценции Tb^{3+} в восстановленном растворе может быть объяснено как малоинтенсивными d-d переходами комплекса $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, так и частичной диссоциацией ионной пары TCAS- $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

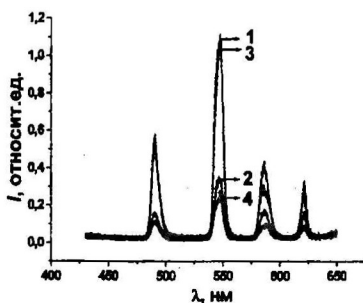


Рис. 23. Спектры люминесценции систем TCAS- Tb^{3+} (1), $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} (2), $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Tb^{3+} (3), $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} (4), $\text{C}(\text{TCAS})=\text{C}(\text{Tb}^{3+})=\text{C}([\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+})=5 \times 10^{-7}$, pH = 9.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен сопоставительный анализ комплексообразования *n*-сульфонато-триакаликс[4]арена (TCAS) и 25,26,27,28-тетраakis((карбокси)метокси)-*n*-сульфонато-каликс[4]арена (CCAS) с ионами переходных металлов. Показано, что фенолятные группы TCAS за счет высокой электронодонорности и предорганизации обеспечивают эффективную координацию ионов 3d- и 4f-переходных металлов, в то время как карбоксилатные группы CCAS вследствие своей конформационной лабильности и меньшей электронодонорности проявляют низкое сродство к ионам металлов.
2. Установлено, что связывание заряженных металлокомплексов анионами TCAS реализуется со стехиометрией 1:1 в широкой области pH, в то время как для CCAS стехиометрия и структура образующихся комплексов зависит от pH и концентрационного соотношения каликсарена и металлокомплекса. В частности, при избытках металлокомплекса в щелочной среде связывание его происходит помимо сульфонатных и по карбоксилатным группам CCAS. Причиной этого является заметное сродство карбоксилатных групп к заряженным металлокомплексам.

3. Выявлены структурные и термодинамические факторы, влияющие на образование 3(4)d-3d(4f) гетерометаллических комплексов на платформе *p*-сульфонатных каликсаренов, а именно константы устойчивости внешне- и внутрисферных комплексов TCAS и CCAS с выбранными комплексами и ионами металлов, оптимальное соотношение компонентов, природа ионов и комплексов металлов, структура заместителей на нижнем ободе каликсаренов а также pH.
4. Получены гетерометаллические комплексы на основе TCAS, объединяющие в своей структуре фотохромный и парамагнитный металлоцентры, а именно $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$ -TCAS- $\text{Dy}^{3+}(\text{Gd}^{3+})$, а также редокс-активный и люминесцирующий металлоцентры, а именно $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} и $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}([\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+})$ -TCAS- Tb^{3+} .
5. Выявлены условия обратимого электрохимического переключения люминесценции в гетерометаллической системе $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS- Fe^{3+} . Показано, что переключение люминесценции $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ обусловлено различной устойчивостью комплексов TCAS с ионами Fe(III) и Fe(II) .
6. Выявлены условия обратимого электрохимического переключения люминесценции в гетерометаллической системе $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} . Показано, что "включение" люминесценции комплекса $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ -TCAS- Tb^{3+} при восстановлении $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ обусловлено различным электронным строением комплексов Co(III) и Co(II) , а также частичной диссоциацией ассоциата $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -TCAS.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Skripacheva, V.V. pH-driven variation of the outer-sphere binding mode of cis- $[\text{Co}(\text{Ad})(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (en-ethylenediamine, Ad-adeninate) with *p*-sulfonatothiacalix[4]arene / V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina, V.A. Burilov, L.F. Galiullina, Sh.K. Latypov, S.E. Solov'eva, I.S. Antipin, A.I. Kononov // J. Incl. Phen. and Macrocyc. Chem. – 2006. – Vol. 56. – P. 369-374.
2. Skripacheva, V.V. Novel heterometallic $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) complexes on *p*-sulfonatothiacalix[4]arene platform exhibiting redox-switchable metal-to-metal energy transfer / V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina, N.V. Rusakova, V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, R.R. Amirov, V.A. Burilov, R.R. Zairov, S.S. Kost, S.E. Solovieva,

- Yu.V. Korovin, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – P. 3957–3963.
3. Мустафина, А.Р. Фотофизические и электрохимические свойства внешнесферного ассоциата $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ с *n*-сульфонато-тиакаликс[4]ареном / А.Р. Мустафина, В.В. Скрипачева, В.А. Бурилов, А.Т. Губайдуллин, Н.В. Настапова, В.В. Янилкин, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // Изв. АН, Сер. хим. – 2008. – №. 9. – С. 1863-1870.
 4. Настапова, Н.В. Электрохимические свойства комплексов *n*-сульфонато-тиакаликс[4]арена с ионами Fe^{3+} и $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{3+}$ / Н.В. Настапова, А.С. Степанов, В.В. Янилкин, В.А. Бурилов, В.В. Скрипачева, А.Р. Мустафина, С.Е. Соловьева, А.И. Коновалов // Электрохимия – 2009. – Т. 45. – № 56. – С. 840-852.
 5. Mustafina, A.R. Heterometallic complex formation on *p*-sulfonatothiocalix[4]arene platform resulting in pH- and redox-modification of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ luminescence / A.R. Mustafina, V.V. Skripacheva, V.A. Burilov, V.V. Yanilkin, R.R. Amirov, A.S. Stepanov, S.E. Soloveva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // Inorg. Chim. Acta – 2009. – Vol. 362. – P. 3279–3284.
 6. Моргунов, Р.В. Фотомагнитный эффект в молекулярных магнитах, основанных на нитрозильных комплексах рутения и редкоземельных металлов / Р.В. Моргунов, А.И. Дмитриев, Ф.Б. Мушенок, Е.Б. Ягубский, Л.А. Куш, А.Р. Мустафина, В.А. Бурилов, А.Т. Губайдуллин, А.И. Коновалов, И.С. Антипин, И. Танимото // Физ. тв. тел. – 2009. – Т. 51. – №. 10. – С. 2095-2100.
 7. Burilov, V.A. The effect of pH dependent complex formation with *p*-sulfonatothiocalix[4]arene on redox properties of $[\text{Co}(\text{ADE})\text{Cl}(\text{En})_2]^+$ / V.A. Burilov, V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina, L.F. Galiullina, Sh.K. Latipov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // III International summer School “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology”. Book of abstracts. Tuapse, Russia, Sep. 25 – 29, - 2006. - P. 44.
 8. Бурилов, В.А. Фотофизические и фотохимические свойства комплексов $\text{Ru}(\text{II})$ с *n*-сульфонатокаликс[4]ареном и его тиа-аналогом, а также гетероядерных $\text{Ru}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Ru}(\text{II})$ - $\text{Tb}(\text{III})$ комплексов с *n*-сульфонатокаликс[4]ареном / В.А.

- Бурилов, А.Р. Мустафина, В.В. Скрипачева, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // XXIII международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Одесса, Украина, 4 - 7 Сен., - 2007. - С. 88.
9. Skripacheva, V.V. The dinuclear calixarene based metal complexes as a basis of molecular devices / V.V. Skripacheva, A.R. Musafina, V.A. Burilov, V.V. Yanilkin, N.V. Nastapova, A.S. Stepanov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва, Россия, 23 - 28 сен., - 2007. - Т.5. - С. 119.
 10. Mustafina, A.R. Bimetallic complexes on *p*-sulfonatothiacalix[4]arene platform, exhibiting redox-switchable luminescence / A.R. Mustafina, V.A. Burilov, V.V. Yanilkin, A.T. Gubaidullin, V.V. Skripacheva, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // 38th International conference on coordination chemistry ICC38. Book of abstracts. Jerusalem, Israel, July 20-25, - 2008. - P. 313.
 11. Burilov, V.A. Redox switchable d-f heterometallic complexes on *p*-sulfonatothiacalix[4]arene platform / V.A. Burilov, V.V. Skripacheva, A.R. Mustafina, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // IV International Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology". Book of abstracts. Tuapse, Russia, Sep. 28 – Oct. 29, - 2008. - O. 3.
 12. Burilov, V.A. pH and redox switchable metal complexes on the base of calixarenes / V.A. Burilov, A.R. Mustafina, M. Gruner, V.V. Skripacheva, V.V. Yanilkin, A.S. Stepanov, A.T. Gubaydullin, V.V. Syakaev, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // XXIV Chugaev's conference on coordination chemistry. Book of abstracts. Saint-Petersburg, Russia, June 15-19, - 2009. -P. 31.

107 2

Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 04.05.2010 г. Печ.л. 1,0
Заказ № К-6882. Тираж 100 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.